

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-286702

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 13/18		8516-4G		
C 0 1 G 3/00				
45/00				
51/00	A			

審査請求 未請求 請求項の数4(全10頁)

(21)出願番号	特願平5-20775	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)1月14日	(72)発明者	松井 邦人 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株 式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-57202	(72)発明者	柴田 雅敏 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株 式会社内
(32)優先日	平4(1992)2月12日	(74)代理人	弁理士 穂高 哲夫
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 ペロブスカイト型酸化物薄膜及びペロブスカイト類似型酸化物薄膜並びにそれらの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 膜組織の均質性、基板(基材)と接触信頼性等にも優れ、膜の緻密性や細孔径、気孔率、膜厚等を制御・選定でき、気相及び／又は液相との接触効率を改善できる高性能のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜を提供する。

【構成】 ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物からなる平均粒子径1.0nm以上1μm以下の酸化物粒子が連続的に結合して構成され、かつ、その膜厚が5nm以上10μm以下であるペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜の製造方法であって、エーテル結合を持つアルコール及び／又は窒素含有アルコールからなる溶媒に少なくともペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の形成原料である金属塩及び／又は金属錯体を溶解してなる溶液を基板上に塗布し、熱分解するペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜の製造方法より成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペロブスカイト型酸化物からなる平均粒子径1.0nm以上1 μ m以下の酸化物粒子が連続的に結合して構成され、かつ、その膜厚が5nm以上10 μ m以下であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜。

【請求項2】 ペロブスカイト類似型酸化物からなる平均粒子径1.0nm以上1 μ m以下の酸化物粒子が連続的に結合して構成され、かつ、その膜厚が5nm以上10 μ m以下であることを特徴とするペロブスカイト類似型酸化物薄膜。

【請求項3】 エーテル結合を持つアルコール及び／又は窒素含有アルコールからなる溶媒に少なくともペロブスカイト型酸化物の形成原料である金属塩及び／又は金属錯体を溶解してなる溶液を基板上に塗布し、熱分解することを特徴とする請求項1記載のペロブスカイト型酸化物薄膜の製造方法。

【請求項4】 エーテル結合を持つアルコール及び／又は窒素含有アルコールからなる溶媒に少なくともペロブスカイト類似型酸化物の形成原料である金属塩及び／又は金属錯体を溶解してなる溶液を基板上に塗布し、熱分解することを特徴とする請求項2記載のペロブスカイト類似型酸化物薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ペロブスカイト型酸化物薄膜及びペロブスカイト類似型酸化物薄膜並びにそれらの製造方法に関し、更に詳しく言うと、微細なペロブスカイト型酸化物粒子やペロブスカイト類似型酸化物粒子が連続的に結合してなる均質な薄膜であって、ペロブスカイト型酸化物やペロブスカイト類似型酸化物粒子の種類や膜厚はもとより、膜の緻密性や細孔径及びその分布等の特性を用途に応じて容易に制御することができ、例えば、センサー、燃料電池、分離膜、触媒、燃料電池等の多種多様の用途に好適に利用することができる高性能のペロブスカイト型酸化物薄膜及びペロブスカイト類似型酸化物薄膜とその好適な製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】化学式 ABO_3 で表わされるペロブスカイト型酸化物及び化学式 A_2BO_4 で表わされるペロブスカイト類似型酸化物は、それぞれの化合物が持つ電気的、化学的、物理的性質等の諸々の性質を生かして種々の用途に用いられており、薄膜化することによって性能の向上が見込まれる用途も多い。特に、電気的性質を生かしたセンサーや固体電解質電池用電極、化学的性質を生かした触媒などの表面での反応が利用される用途では、多孔質薄膜が望まれている。

【0003】従来、ペロブスカイト型酸化物等のセラミック類の薄膜を基板上に形成する方法として、各種の方法が提案されている。しかしながら、これら従来の薄膜

の製造方法によって得られるそれぞれの薄膜（特に、ペロブスカイト型酸化物薄膜）においては、下記に示すような種々の問題点がある。

【0004】例えば、特公平2-54302号公報には、薄膜の形成原料として有機金属化合物を用い、これと多官能性有機化合物を含む溶液を基材上に塗布し、熱分解することによって多孔性セラミック薄膜を形成させる方法が示されている。なお、この場合、原料の有機金属化合物として特に金属アルコキシドが用いられ、添加成分の多官能性有機化合物として、特に、分子内に水酸基を2個以上持つ有機化合物（また、より一般には、水酸基の他にハロゲン原子、アミノ基、イミド基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基などを持つ多官能性有機化合物）が用いられ、溶液を構成するための共通溶媒として、特に、炭素数が1~20のアルコール類（また、この他、ケトン類、エステル類、芳香族溶媒、含窒素有機溶媒）が用いられている。しかしながら、この従来技術では、孔径が10 μ m以下の多孔性セラミック薄膜及びその製造法というように、技術の適用範囲を余りにも広い範囲の不特定の構造のセラミック薄膜及びその製造法に広げすぎているので、それぞれの特定の構造のセラミック薄膜及びその製造法についての技術としては不完全な点が多い。すなわち、この従来技術は、多孔性ペロブスカイト型酸化物薄膜及びその製造法としては、必ずしも十分な技術とは言い難い。更に、多孔性ペロブスカイト型酸化物薄膜を製造する場合においても、この従来法では、薄膜の形成原料が有機金属化合物に制限されているし、しかも、特殊な多官能性有機化合物を添加剤として用いるなどの問題点がある。すなわち、有機金属化合物は一般に高価である上に大気雰囲気中で不安定なものが多く、したがって、原料コストが高く、また、原料の保管や製造工程での取り扱いに余分な配慮を必要とするため製造コストが高くなる。また、溶媒として上記のような各種のものが提示されているが、実際には有機金属化合物と多官能性有機化合物とを共に溶解させる溶媒を用いることが必要であるので、それらの化合物及び溶媒の種類、組み合わせは著しく狭い範囲に限定されてしまい、したがって、製造できる薄膜のペロブスカイト型酸化物の種類等も限られることになる。更にまた、この従来法によって、孔径が10 μ m以下の多孔性セラミック薄膜としてペロブスカイト型酸化物薄膜を形成させたとしても、ペロブスカイト型酸化物薄膜の組織の形態や構造（特に、薄膜を構成するペロブスカイト型酸化物の存在形態や細孔構造など）をどのようなものにするのがよいのか、あるいは、それらをいかにして制御するのがよいかな等については不明な点が多い。このような点からも、該公報に開示されている技術においては、用途毎に十分に適合したペロブスカイト型酸化物薄膜を得るための技術としては不十分であるという基本的な問題点が残されている。

【0005】一方、特開昭63-66859号公報には、電気伝導性ペロブスカイト型複合酸化物を形成する金属イオンを含む金属有機酸塩あるいは金属アルコキシドを複数混合し必要に応じて適当な有機溶剤で希釈し、その混合溶液を電解質膜上あるいは集電体上に滴下するか、塗布するか、あるいは該溶液に電解質膜あるいは集電体を浸漬し、引き上げた後、乾燥して有機金属化合物の薄膜を電解質膜あるいは集電体表面上に作り、これを加熱・焼成することによってペロブスカイト型複合酸化物薄膜電極を得るという方法及びこうして得られたペロブスカイト型複合酸化物薄膜電極が開示されている。この従来技術においては、ペロブスカイト型酸化物の原料である金属有機酸塩として、ナフテン酸塩、オクチル酸塩、カプリル酸塩などが用いられ、また、金属アルコキシドとして、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどが用いられており、薄膜とするペロブスカイト型酸化物としては、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 、 LaCrO_3 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 LaNiO_3 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 、 CaVO_3 、 SrFeO_3 、 CaRuO_3 、 SrCeO_3 、 LaCuO_3 、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 、 $\text{CaTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ などを対象することができると記載されている。また、この公報には、上記金属有機酸塩及び金属アルコキシドのほかに更に、触媒の感度及び／又は選択性を高める働きをする金属あるいは無機化合物を分散あるいは溶解させた混合溶液を使用して該薄膜を形成させるという方法も記載されている。しかしながら、この従来技術においても、原料として、有機金属化合物（金属有機酸塩と金属アルコキシド）を用いるので、上記の従来技術同様に、製造コスト等の製造上の問題点があり、また、膜厚を有機溶剤による希釈によって制御することが記載されているが、形成させる薄膜におけるペロブスカイト型酸化物の形態や細孔の制御法等については前記従来技術同様に不明であり、用途によっては技術的に不十分で実用的でないなどの問題点がある。その上、この従来技術は電極膜に関するものであるもので、その用途も限定されている。

【0006】これらの他の従来技術として、特開平3-126603号公報には、有機金属化合物を含む溶液を加熱した基板上に連続的に付着させつつ熱分解することによってセラミック薄膜を形成させる方法の応用として、使用する有機金属化合物中の炭素数を変えたり、溶液中の有機金属化合物の濃度を変えることによって形成させるセラミック薄膜の気孔率を調節する方法が示されている。なお、この従来法では、薄膜原料の有機金属化合物として、酢酸塩、アルコキシド、オクチル酸塩、ナフテン酸塩、炭酸塩、アセチルアセトン塩等が挙げられており、該金属の種類としては、Zn、Al、Pb、Y、Cd、Gd、Ga、Ca、Cr、Si、Ge、Co、Sm、Zr、Sn、Ce、Cs、Se、W、Ta、Ti、Fe、Cu、Nb、Ni、V、Ba、Bi、B、

Mg、Mn、Mo、Laなどが挙げられている。また、溶媒としては、有機金属化合物を溶解するものならば特に制限はないとしながら、炭素数が1～10のアルコール類、ケトン類、エステル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の窒素含有有機溶媒の1種又は2種以上の混合溶媒が挙げられている。しかしながら、この従来技術においては、形成させるセラミック薄膜の気孔率を制御することに言及しており、実際、該公報の実施例にセラミック薄膜の気孔率の値が記載されているが、前記特公平2-54302号公報に記載の技術同様に技術の適用範囲をセラミック薄膜という余りにも広い範囲に広げているので、用途毎に十分に実用性のある高性能のペロブスカイト型酸化物薄膜の製造技術としては不満足であるなどの問題点がある。すなわち、ペロブスカイト型酸化物薄膜の組織の構造や細孔構造等を精密に制御するための十分に実用的な技術とはいえない。また、この従来技術においては、基板を加熱しながら製膜する必要があるため、製造工程上の強い制約を受けるという欠点もある。

【0007】これらの他に従来技術として、特開昭63-223054号公報には、セラミック粉末を有機溶媒中に分散させ、これを基板上に塗布した後、焼成しセラミック薄膜を形成させるという方法が示されている。しかしながら、この従来法では、まず、セラミックをそれぞれの原料から種々の工程を経て製造し、これを均一な微粒子に粉砕分級したものを製膜原料と用いる必要があり、その後、該微粒子を用い、分散、塗布、乾燥、再焼成することになるので、工程が著しく多くなり、膜形成の際の焼成にもかなりの高温を要するなどの欠点があるし、また、このようなセラミック粒子を焼成するという製膜法では、原料微粒子の粒径を微細にかつ均一にすること自体が難しいし、たとえこれをうまく行っても粒子間の再結合を均一に行うことが困難であるため、不均質なマクロ孔やクラック等が残りやすく、精密な細孔径の制御はもとより、均質な薄膜自体の形成が困難であるなどの種々の問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記事情を鑑みてなされたものである。本発明の目的は、ペロブスカイト型酸化物及びペロブスカイト類似型酸化物の原料として、必ずしもアルコキシド等の高価な有機金属化合物を用いなくても、安価で取り扱いが容易な金属塩や金属錯体などの多種多様の原料金属化合物が使用でき、ペロブスカイト型酸化物及びペロブスカイト類似型酸化物の多様化、製造工程の簡略化、製造コストの低減化などを容易に実現することができるなど製造上の利点を有し、しかも、膜組織の均質性、基板（基材）と接触信頼性等にも優れ、用途に応じて、膜の緻密性や細孔径、気孔率、膜厚等を広範囲にかつ容易に制御・選定すること

ができ、気相及び／又は液相との接触効率を著しく改善することができるなどの種々の利点を有しており、例えば、センサー、燃料電池、分離膜、触媒等の多種多様の用途に好適に利用することができる高性能のペロブスカイト型酸化物薄膜及びペロブスカイト類似型酸化物薄膜を提供することにある。

【0009】本発明は、また、上記のような種々の利点を有するペロブスカイト型酸化物薄膜及びペロブスカイト類似型酸化物薄膜を実用上有利に製造するための方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来技術における種々の問題点を解決し、前記目的を達成すべく鋭意研究を行った。その結果、薄膜を形成するペロブスカイト型酸化物及びペロブスカイト類似型酸化物の原料（原料金属化合物）を溶媒に溶解し、その溶液を基板上に塗布し、熱分解することによってペロブスカイト型酸化物薄膜及びペロブスカイト類似型酸化物薄膜を得るに際して、溶媒としてエーテル結合を持つアルコール及び／又は窒素含有アルコールからなる溶媒（特に、エーテル結合を持つアルコールと窒素含有アルコールとの混合溶媒）を用いると、従来法で用いられていた特定の有機金属化合物に限らず、安価で取り扱いの容易な金属塩や金属錯体等の多種多様の原料金属化合物を用いることができ、ペロブスカイト型酸化物及びペロブスカイト類似型酸化物の多様化、製造工程の簡略化、製造コストの低減化などを容易に図ることができることを見出した。また、このような方法で製造した各種の酸化物薄膜はペロブスカイト型酸化物粒子又はペロブスカイト類似型酸化物粒子が連続的に結合して膜組織を構成しているという極めて特徴的な形態の薄膜であって、膜組織の均質性、基板（基材）と接触信頼性に優れ、しかも、製造条件等の調整によってその粒子の平均粒子径及び膜厚を容易に制御できかつ広範囲に変えることができるので、用途に応じて、膜の緻密性や細孔径、気孔率、膜厚等を広く選定することができ、気相及び／又は液相との接触効率を著しく改善することができるなどの種々の利点を有しており、例えば、センサー、燃料電池、分離膜、触媒等の多種多様の用途に好適に利用することができる高性能の酸化物薄膜であることを見出した。本発明者らは、主として、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、平均粒子径1.0 nm以上1 μ m以下のペロブスカイト型酸化物粒子が連続的に結合して構成され、かつ、その膜厚が5 nm以上10 μ m以下であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜を提供するものである。

【0012】本発明は、また、平均粒子径1.0 nm以上1 μ m以下のペロブスカイト類似型酸化物粒子が連続的に結合して構成され、かつ、その膜厚が5 nm以上1

0 μ m以下であることを特徴とするペロブスカイト類似型酸化物薄膜を提供するものである。

【0013】また、本発明は、上記本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜の好適な製造方法として、エーテル結合を持つアルコール及び／又は窒素含有アルコールからなる溶媒に少なくともペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の形成原料である金属塩及び／又は金属錯体を溶解してなる溶液を基板上に塗布し、熱分解することの特徴とする方法を併せて提供するものである。

【0014】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜は、平均粒子径1.0 nm以上1 μ m以下のペロブスカイト型酸化物粒子又はペロブスカイト類似型酸化物粒子が連続的に結合して膜組織を構成していることが重要である。ここで、前記ペロブスカイト型酸化物粒子又はペロブスカイト類似型酸化物粒子は、1種又は2種以上のペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物からなる粒子とすることができ、該粒子は、ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物のみから構成されていてもよいし、あるいは、本発明の目的を阻害しない範囲で、ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の他に他の構造の酸化物等の他の成分を含有するものであってもよい。該粒子の平均粒子径が1.0 nm未満であると、ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の本来の特性がでないなどの支障が生じやすく、一方、1 μ mを超えると膜の均一性や強度等の特性が悪化し、いずれの場合も本発明の目的を十分に達成することができない。

【0015】また、本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜は、その膜厚が5 nm以上10 μ m以下であることも重要である。この膜厚が5 nm未満では、薄膜全体の均一性を良好に保つことができず、前記粒子間の接触信頼性が低下するなどの支障を生じやすく、一方、10 μ mを超えると、薄膜特有の特性が失われたり、膜の剥離など機械的強度が十分に保持できなくなるなどの支障が生じやすく、いずれの場合も本発明の目的を十分に達成することができない。

【0016】本発明において、前記ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の種類としては、特に制限はなく、目的等に応じて1種又は2種以上を該薄膜の構成成分として選択することができる。すなわち、ペロブスカイト型酸化物及びペロブスカイト類似型酸化物には、金属の種類、その組み合わせ、組成、格子欠陥の有無及び濃度などによって各種のものがあるが、本発明においては、どのようなものを対象として選んでもよい。このペロブスカイト型酸化物及びペロブスカイト類似型酸化物の構成成分となりうる金属としては、種々のものがあり、代表的なものを具体的に示すと、例え

ば、La、Co、Sr、Mn、Cr、Ni、Al、Ti、Ba、Ca、Fe、Bi、Pb、V、Ru、Cu、Y、In、Cd、Gd、Ga、Ge、Sm、Zr、Sn、Ce、Se、Te、W、Ta、Nb、B、Mg、Moなどを挙げるができる。

【0017】ペロブスカイト型酸化物の種類具体例としては、例えば、 LaCoO_3 、 SrCoO_3 や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [下付きのx及びyは0~1の有理数を表す。以下同様。]等の $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ [ここで、()内の金属は置換金属を意味する。以下、同様。]、 LaMnO_3 、 SrMnO_3 や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 等の $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 、 LaNiO_3 、 SrNiO_3 、 $\text{La}(\text{Sr})\text{NiO}_3$ 、 CaCoO_3 、 $\text{La}(\text{Ca})\text{CoO}_3$ 、 LaFeO_3 、 SrFeO_3 、 $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 等の $\text{La}(\text{Sr})\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_3$ 、 LaBaO_3 、 $\text{La}(\text{a})\text{MnO}_3$ 、 LaCuO_3 、 BaCeO_3 、 BaTiO_3 、 BaSnO_3 、 CaVO_3 、 CaRuO_3 、 SrRuO_3 、 $\text{Sr}(\text{Pt})\text{RuO}_3$ 、 SrCeO_3 、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 、 CaTiO_3 、 CaZrO_3 、 $\text{CaTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ など、更には、これら各種のペロブスカイト型酸化物に更に異種の金属原子が置換してなるものなど、多種多様な組成のものを挙げるができる。これらの中でも、La系のペロブスカイト型酸化物が特に好適に使用される。

【0018】ペロブスカイト類似型酸化物の種類具体例としては、例えば、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_4$ [下付きのxは0~2の有理数を表す。以下同様。]等の $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_4$ [ここで、()内の金属は置換金属を意味する。以下、同様。]、 $\text{La}(\text{Sr})\text{AlO}_4$ 、 $\text{La}(\text{Ba})\text{FeO}_4$ 、 $\text{La}(\text{Ba})\text{AlO}_4$ 、 La_2CuO_4 、 $\text{Ce}(\text{Ba})\text{AlO}_4$ 、 $\text{La}(\text{Sr})\text{GaO}_4$ など、更には、これら各種のペロブスカイト類似型酸化物に更に異種の金属原子が置換してなるものなど、多種多様な組成のものを挙げるができる。これらの中でも、La系のペロブスカイト類似型酸化物が特に好適に使用される。

【0019】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜は単相でもよいが、ペロブスカイト型酸化物薄膜にはペロブスカイト類似型酸化物相がペロブスカイト類似型酸化物薄膜にはペロブスカイト型酸化物相が存在していてもよい。

【0020】ペロブスカイト型酸化物薄膜には二種以上のペロブスカイト型酸化物相が存在してもよい。また、ペロブスカイト類似型酸化物薄膜には、二種以上のペロブスカイト類似型酸化物相が存在してもよい。

【0021】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜の一般的製造方法としては、特に制限はなく、各種の方法によって製造若しくは形成させることができるが、通常は、次に示す方法に

よって特に好適に製造若しくは形成させることができる。

【0022】すなわち、本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜の製造方法として、特に好適に用いられ方法として、エーテル結合を持つアルコール及び/又は窒素含有アルコールからなる溶媒に少なくともペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の形成原料である金属塩及び/又は金属錯体を溶解してなる溶液を基板上に塗布し、熱分解することとを特徴とする方法(以下、これを本発明の方法と呼ぶことがある。)を挙げるができる。

【0023】本発明の方法においては、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜の形成原料として使用する原料金属化合物としては、各種の金属塩及び/又は金属錯体を使用することができる。この金属塩、金属錯体の種類としては、ペロブスカイト型酸化物の構成成分となりうる金属の塩又は錯体であって、かつ、前記溶媒に溶解可能なものであれば特に制限はなく、どのようなものでも使用可能である。すなわち、この塩又は錯体について金属の種類としても特に制限はなく、具体的には、例えば、前記例示の各種の金属を挙げるができる。また、塩又は錯体の種類としても特に制限はなく、その代表的なものを具体的に示すと、例えば、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩等の無機系酸素酸塩、塩酸塩、クロロ金属酸、その塩類等のハロゲン化物類など各種の無機系塩又は錯塩類、酢酸塩、蔞酸塩等のカルボン酸塩、アセチルアセトナート等の有機金属錯体など各種の有機系塩又は錯体類などを挙げるができる。これらの中でも、特に好ましい塩類の例として、例えば、酢酸塩、硝酸塩などを挙げるができる。

【0024】溶媒又はその成分として用いる前記エーテル結合を持つアルコールとしては、分子中に少なくとも1個のエーテル結合を持ちかつ少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する有機化合物であれば特に制限はなく、多種多様なものがあるが、その代表的なものを具体的に示すと、例えば、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のセルソルブ、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1,3-ジエトキシ-2-プロパノール、メトキシベンジルアルコール等のアルコキシアルカノール類、ジエチレングリコールモノn-ヘキシルエーテル、ヘプタエチレングリコールモノn-ドデシルエーテル等のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、テトラヒドロピランエタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン等の環状エーテル系アルコール類などを挙げるができる。これらの中でも、特に、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールなどが好適に使用される。なお、これらは1種又は2種以上を溶媒又

はその成分として使用することができる。

【0025】溶媒又はその成分として使用する前記窒素含有アルコールとしては、分子中に少なくとも1個の窒素原子を持ちかつ少なくとも1個のアルコール性水酸基を有するものであれば特に制限はなく、多種多様なものがあるが、その代表的なものを具体的に示すと、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、N-メチルエタノールアミン、1-アミノシクロペンタンメタノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール等のアルコールアミン若しくはアミノアルコール類、ヒドロキシジエチルイミノニ酢酸等のイミノアルコール類、ヒドロキシピリジン、ヒドロキシメチルピリジン、ピリジン-2-エタノール、ピペリジンエタノール等の環状アミノアルコール類、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド等のヒドロキシアミド類などを挙げることができる。これらの中でも、特に、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノールなどが好適に使用される。なお、これらは1種又は2種以上を溶媒又はその成分として使用することができる。

【0026】本発明の方法においては、前記溶媒として、前記エーテル結合を持つアルコールと前記窒素含有アルコールとを互いに混合しないものを使用することができるが、通常は、少なくとも1種の前記エーテル結合を持つアルコールと少なくとも1種の前記窒素含有アルコールとを混合してなる混合溶媒が好適に使用される。その混合割合としては、前者と後者の合計量を100重量部として計算して、前記の割合が、通常、0.003〜90重量部、特に、0.1〜70重量部の範囲に選定するのが好ましい。このように、エーテル結合を持つアルコールと窒素含有アルコールを含む混合溶媒を用いることによって、より広範囲（多種多様）の金属塩及び／又は金属錯体を十分な濃度まで溶解することができる。なお、使用する溶媒若しくは溶液（塗布液）には、前記エーテル結合を持つアルコールや窒素含有アルコール以外の他の成分を含有させてもよく、これによって、例えば、溶解性を更に向上させるなどの処置を適宜施すことができる。

【0027】本発明の方法においては、前記原料金属化合物（前記金属塩及び／又は金属錯体）を、前記溶媒（好ましくはエーテル結合を持つアルコールと窒素含有アルコールからなる混合溶媒）に溶解し、溶液（塗布液）を調製し、これを基板に塗布する。ここで溶解させた溶液（塗布液）中における原料金属化合物成分の濃度は、低くてもよいが、通常、0.001モル/l以上にするのが好ましい。なお、原料金属化合物の溶解を十分に達成させるためには、例えば、溶解させる前記原料金属化合物1モル当たり、0.5モル量以上の窒素含有ア

ルコールを溶媒又は溶媒成分として使用するよう、溶媒量を選定する方法が好適に採用される。また、使用する原料金属化合物の溶媒へ溶解度が極端に低い場合には、例えば、酢酸等の酸、アミン等のアルカリなどを適宜添加し溶解させてもよい。更に、溶解後、溶液を加熱するなどして溶媒を蒸発させて濃縮し、濃度を調節する方式も適宜使用可能である。また、溶媒若しくは溶液中に水若しくは水分を添加してよく、その際塩又は金属錯体が部分的に加水分解を起こしてもよい。

【0028】本発明の方法においては、前記基板の種類及び形状若しくは性状としては、特に制限はなく、例えば、各種酸化物等の各種の固体化合物や金属、非金属、半金属等の固体状単体の単結晶、多結晶、アモルファス、組成物など、ガラス類、各種セラミックス類、樹脂等のポリマー材料など各種の無機又は有機材料系のものや複合材料系のものなど多種多様な材質のものが使用可能である。これらは、例えば、シリコン等の半導体類、絶縁体類、導電体類、イオン伝導性材料等、更にはそれらの組み合わせなど種々の特性を有するものとして利用することができる。なお、これらは、多孔性のものであってもよいし、非多孔質のものであってもよいし、その複合体であってもよい。形状としても、任意の形状のものが使用可能であり、フィルム状やシート状（板状など）に限定されるものではなく、粒子状でもよいし、繊維状、編目状若しくはクロス状のもの、モノリス状のものなど種々の形状のものが使用可能である。

【0029】前記基板への前記溶液（塗布液）の塗布法としては、特に制限はなく、この塗布は、従来の溶液から薄膜を製造する際に使用される方法と同様な方法によって行うことができる。具体的には、例えば、スプレー法、ディッピング法、スピンコート法などを挙げることができる。

【0030】本発明の方法においては、前記塗布後、熱分解を行い、基板上で塗布液膜中の金属成分（原料金属化合物又はその誘導体）を所定の前記ペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜に転化させる。この熱分解は、通常、150℃以上1800℃以下の温度で、好ましくは300℃以上1500℃以下の温度で焼成することによって達成される。なお、この熱分解工程に先駆けて、塗布膜を予備乾燥させてもよい。

【0031】以上のようにして、基板（基材）上に前記所定の平均粒子径のペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜からなる粒子が連続的に結合して構成され、かつ、前記所定の膜厚を有するペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜を有する各種の薄膜付き材料を得ることができる。その際、該ペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜を構成するペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜からなる粒子の平

均粒子径や粒子形状の制御は、例えば、使用する原料金属化合物（金属塩及び／又は金属錯体）の種類や組み合わせを変える、使用する溶媒の種類や組成（混合溶媒の混合比など）を変える、塗布液の濃度や粘度を変える、乾燥温度、焼成温度等の熱処理温度を変えるなど、種々の因子や条件を適宜調節することによって容易に行うことができる。こうした因子や条件を選択することによって、薄膜を構成している粒子の成長度合や凝集度合を広い範囲に制御することができる。また、粒子間に存在する空間も同様に制御することができる。詳細は不明ではあるが、このような本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜特有の膜組織の形態（構造）は、残留有機物の発泡や熱処理時の有機物がガス化してできたものではなく、溶液から生成した粒子が焼結して連続化したものと考えられる。

【0032】以上のようにして、本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物薄膜を好適に製造（形成）させることができる。かくして、得られた本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜は、通常、基板（基材）に設けられた状態で好適に使用される。なお、必要に応じて、該薄膜に、他の成分を担持したり、積層したり、各種の後処理を施して所望の各種の用途に利用することができる。

【0033】

【実施例】

実施例1

2-メトキシエタノール60gとジエタノールアミン33gとの混合溶液に酢酸ランタンn水和物（含水量7.9重量%）を3.5g溶解した後、酢酸コバルト4水和物2.5gを溶解させて、攪拌し塗布溶液を調製した。

【0034】この塗布溶液を、厚さ1.2mmの石英ガラス及び厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃で15分間乾燥後、500℃で15分間仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、LaCoO₃薄膜を得た。

【0035】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.3μmで、大きさ約0.1μmの粒子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約300KΩであった。

【0036】実施例2

実施例1の溶液を厚さ0.2mmのアルミナ基板上に塗布した後に、200℃で15分間乾燥し、300℃で15分間仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、LaCoO₃薄膜を得た。走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.5μmで、大きさ約0.05μmの粒子が厚さ約0.5μmの集合体を形成し、それらが連続している膜であった。接触四探針法（探針

間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約100KΩであった。

【0037】実施例3

2-メトキシエタノール60gとジエタノールアミン33gとの混合溶液に酢酸ランタンn水和物を3.5g溶解した後、酢酸マンガ4水和物2.5gを溶解させて、攪拌し塗布溶液を調製した。

【0038】この塗布溶液を厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃乾燥後、500℃で仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、LaMnO₃薄膜を得た。

【0039】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.3μmで、大きさ約0.02μmの粒子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約10KΩであった。

【0040】実施例4

酢酸ランタンn水和物0.8g、酢酸コバルト4水和物0.6gをそれぞれ、2-メトキシエタノール88gとジエタノールアミン4.9gとの混合溶媒に溶解した後、La：Co=1：1になるようにそれぞれの溶液をとり、混合して塗布溶液を調製した。

【0041】この塗布溶液を、厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃で乾燥後、300℃で仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、LaCoO₃薄膜を得た。

【0042】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.2μmで、大きさ約0.1μmの粒子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約40KΩであった。

【0043】実施例5

実施例4のジエタノールアミン4.9gの代りに、トリエタノールアミン3.4gを用いた以外の条件は変えずに製膜を行い、LaCoO₃薄膜を得た。

【0044】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.15μmで、大きさ約0.02μmから0.06μmの粒子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約80KΩであった。

実施例6

実施例4で用いた塗布溶液を、120℃で加熱して、液量を1/4に濃縮した。この溶液を実施例4と同じ条件でディップコートし、200℃で乾燥後、500℃で仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、LaCoO₃薄膜を得た。

【0045】走査電子顕微鏡による観察から、得られた

13

薄膜は厚さ約0.3 μ mで、大きさ約0.02 μ mと大きさ0.15 μ mの粒子が連続している膜であった。接触四探針法(探針間距離:1mm)で測定した膜の抵抗は、約400K Ω であった。

【0046】実施例7

酢酸ランタンn水和物0.8g、酢酸コバルト4水和物0.6g、酢酸ストロンチウム0.5水和物0.5gをそれぞれ、2-メトキシエタノール88gとトリエタノールアミン3.4gとの混合溶媒に溶解した後、La: Sr: Co=1:1:2になるようにそれぞれの溶液をとり、混合して塗布溶液を調製した。

【0047】この塗布溶液を、厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃で乾燥後、500℃で仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃薄膜を得た。

【0048】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.06 μ mで、大きさ約0.02 μ mの粒子が連続している膜であった。接触四探針法(探針間距離:1mm)で測定した膜の抵抗は、約8K Ω であった。

【0049】実施例8

実施例4のジエタノールアミン4.9gの代りに、ノルマルプロパノールアミン1.5gを用いた以外の条件は変えずに製膜を行い、LaCoO₃薄膜を得た。

【0050】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.15 μ mで、大きさ約0.02 μ mから0.06 μ mの粒子が連続している膜であった。接触四探針法(探針間距離:1mm)で測定した膜の抵抗は、約80K Ω であった。

【0051】実施例9

酢酸ランタンn水和物0.7g、酢酸コバルト4水和物0.5gをそれぞれ、2-エトキシエタノール90gとジエタノールアミン4.9gとの混合溶媒に溶解した後、La: Co=1:1になるようにそれぞれの溶液をとり、混合して塗布溶液を調製した。

【0052】この塗布溶液を、厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃で乾燥後、300℃で仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、LaCoO₃薄膜を得た。

【0053】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.4 μ mで、大きさ約0.1 μ mの粒子が連続している膜であった。接触四探針法(探針間距離:1mm)で測定した膜の抵抗は、約40K Ω であった。

【0054】比較例1~9

溶媒として2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールの代わりにイソプロピルアルコールとノルマルブ

14

チルアルコールを用いて実施例1~9をそれぞれ同じ操作で行い、薄膜の形成を行ってみたが酢酸ランタンn水和物がそれらのアルコールではうまく溶解せず溶液はゲル化した。そこでそのまま、同様の操作を行って薄膜を形成させたところ熱処理後に生じた酸化物は基板上の一部に島状に存在したものであり、連続した膜にならず、均整な薄膜が製造できないことがわかった。また、基板上に存在する酸化物はペロブスカイト型酸化物ではなかった。

【0055】実施例10

2-メトキシエタノール60gとジエタノールアミン33gとの混合溶液に酢酸ランタンn水和物(含水量7.9重量%)を3.5g溶解した後、酢酸銅無水和物0.9gを溶解させて、攪拌し塗布溶液を調製した。

【0056】この塗布溶液を、厚さ1.2mmの石英ガラス及び厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃で15分間乾燥後、500℃で15分間仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、La₂CuO₄薄膜を得た。

【0057】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.7 μ mで、大きさ約0.12 μ mの粒子が連続している膜であった。接触四探針法(探針間距離:1mm)で測定した膜の抵抗は、約160K Ω であった。

【0058】実施例11

実施例10の溶液を厚さ0.2mmのアルミナ基板上に塗布した後に、200℃で15分間乾燥し、300℃で15分間仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、La₂CuO₄薄膜を得た。走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.7 μ mで、大きさ約0.02 μ mの粒子が厚さ約0.1 μ mの集合体を形成し、それらが連続している膜であった。接触四探針法(探針間距離:1mm)で測定した膜の抵抗は、約150K Ω であった。

【0059】実施例12

酢酸ランタンn水和物0.8g(含水量7.9重量%)、酢酸銅無水和物0.4gをそれぞれ、2-メトキシエタノール88gとジエタノールアミン4.9gとの混合溶液に溶解した後、La: Cu(モル比)=2:1になるようにそれぞれの溶液をとり、混合して塗布溶液を調製した。

【0060】この塗布溶液を厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃乾燥後、300℃で仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を7回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、La₂CuO₄薄膜を得た。

【0061】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.7 μ mで、大きさ約0.12 μ mの粒

15

子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約160KΩであった。

【0062】実施例13

実施例12のジエタノールアミン4.9gの代りに、トリエタノールアミン3.4gを用いた以外の条件は変えずに製膜を行い、 La_2CuO_4 薄膜を得た。

【0063】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.7μmで、大きさ約0.1μmから0.15μmの粒子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約80KΩであった。

実施例14

酢酸ランタンn水和物0.8g（含水量7.9重量%）、酢酸銅無水和物0.4g、酢酸ストロンチウム0.5水和物0.5gをそれぞれ、2-メトキシエタノール88gとトリエタノールアミン3.4gとの混合溶液に溶解した後、 $\text{La}:\text{Sr}:\text{Co}$ （モル比）=1:1:1になるようにそれぞれの溶液をとり、混合して塗布溶液を調製した。

【0064】この塗布溶液を厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃で乾燥後、500℃で仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を5回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、 LaSrCuO_4 薄膜を得た。

【0065】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.5μmで、大きさ約0.1μmの粒子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約10KΩであった。

【0066】実施例15

実施例13のジエタノールアミン4.9gの代りに、ノルマルプロパノールアミン1.5gを用いた以外の条件は変えずに製膜を行い、 La_2CuO_4 薄膜を得た。

【0067】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.7μmで、大きさ約0.1μmから0.12μmの粒子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約150KΩであった。

【0068】実施例16

酢酸ランタンn水和物（含水量7.9重量%）0.7g、酢酸銅無水和物0.4gをそれぞれ、2-エトキシエタノール90gとジエタノールアミン4.9gとの混合溶液に溶解した後、 $\text{La}:\text{Cu}=2:1$ になるようにそれぞれの溶液をとり、混合して塗布溶液を調製した。

【0069】この塗布溶液を、厚さ0.2mmのアルミナ基板上に6cm/分の引き上げ速度でディップコートし、200℃で乾燥後、300℃で仮焼した。コーティング、乾燥、仮焼を5回繰り返した後、マッフル炉で800℃で1時間焼成して、 La_2CuO_4 薄膜を得た。

16

00℃で1時間焼成して、 La_2CuO_4 薄膜を得た。

【0070】走査電子顕微鏡による観察から、得られた薄膜は厚さ約0.5μmで、大きさ約0.12μmの粒子が連続している膜であった。接触四探針法（探針間距離：1mm）で測定した膜の抵抗は、約140KΩであった。

【0071】比較例10～16

溶媒として2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールの代わりにイソプロピルアルコールとノルマルブチルアルコールを用いて実施例10～16をそれぞれ同じ操作で行い、薄膜の形成を行ってみたが酢酸ランタン水和物がそれらのアルコールではうまく溶解せず溶液はゲル化した。そこでそのまま、同様の操作を行って薄膜を形成させたところ熱処理後に生じた酸化物は基板上の一部に島状に存在したものであり、連続した膜にならず、均整な薄膜が製造できないことがわかった。また、基板上に存在する酸化物はペロブスカイト類似型酸化物ではなかった。

【0072】

【発明の効果】本発明の薄膜は、特定の範囲にある平均粒子径の粒子（ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物からなる粒子）が連続的に結合して薄膜組織を構成しているという特有の膜組織構造（形態）を有しており、しかも特定の膜厚範囲にある厚み有するという特定の性状のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物であり、また、この薄膜は前記本発明の方法等の方法によって容易に製造することができるので、以下に示すような効果を奏することができる。

【0073】すなわち、本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物は、ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の原料として、必ずしもアルコキシド等の高価な有機金属化合物を用いなくても、安価で取り扱いが容易な金属塩や金属錯体などの多種多様の原料金属化合物が使用でき、ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の多様化、製造工程の簡略化、製造コストの低減化などを容易に実現することができるなど製造上の利点を有し、しかも、膜組織の均質性、基板（基材）と接触信頼性等にも優れ、用途に応じて、膜の緻密性や細孔径、気孔率、膜厚等を広範囲にかつ容易に制御・選定することができ、気相及び／又は液相との接触効率を著しく改善することができるなどの種々の利点を有している。

【0074】すなわち、本発明によると、用途に応じて、上記の優れた特性及び利点を十分に生かすことができ、例えば、センサー、燃料電池、分離膜、触媒等の多種多様の用途に好適に利用することができる高性能のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物を提供することができる。

【0075】また、本発明によると、上記本発明の高性

17

能のペロブスカイト型酸化物薄膜又はペロブスカイト類似型酸化物を実用上有利に製造する方法を提供することができる。なお、この方法においては、ペロブスカイト型酸化物又はペロブスカイト類似型酸化物の原料金属化合物を溶液を塗布し熱分解を行って製膜するに際して、

18

特に、特定の溶媒若しくは混合溶媒を用いているので、上記の製造上の利点や薄膜を形成する粒子の平均粒子径の制御等の薄膜の組織形態及び性状の制御を特に容易に行うことができ、各種の用途に適合した本発明の薄膜の製造に特に好適に利用することができる。